

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194842

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C09K 19/52

G02F 1/1339

(21)Application number : 08-031436

(71)Applicant : NATOKO PAINT KK

(22)Date of filing : 24.01.1996

(72)Inventor : SHIRAISHI TAKESHI
SAKAI MASAHIRO
DOI MICHIO
HARA KATSUMI
KOSEKI HITOMI
YAMAKADO NAGAHICO
HATA HIRONORI

(54) SPACER FOR LIQUID CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a spacer for a liquid crystal, which can control the abnormal orientation of the liquid crystal around a spacer and can prevent the passage of light when lighting a liquid crystal panel by introducing a graft polymer chain having a long-chain alkyl group into the surfaces of polymer particles.

SOLUTION: This spacer for a liquid crystal comprises polymer particles having a graft polymer chain with a long-chain alkyl group introduced into the surfaces. It is produced by subjecting the polymer particle surface having a functional group with radical chain transfer capability and/or an active group capable of initiating radical polymerization introduced therein to graft polymerization with one or more polymerizable vinyl monomers having a long-chain alkyl group, or a mixture of one or more of these monomers and one or more other polymerizable vinyl monomers copolymerizable therewith.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



55/607JP01(4452.F1449.F1451)

引用文献 3

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194842

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/52		9279-4H	C 0 9 K 19/52	
G 0 2 F 1/1339	5 0 0		G 0 2 F 1/1339	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-31436

(22) 出願日 平成8年(1996)1月24日

(71) 出願人 392007566

ナトコペイント株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号

(72) 発明者 白石 武士

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ
トコペイント株式会社研究所内

(72) 発明者 酒井 雅仁

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ
トコペイント株式会社研究所内

(72) 発明者 土井 道雄

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ
トコペイント株式会社研究所内

(74) 代理人 弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶用スペーサーおよび液晶用スペーサーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は液晶パネルにおいて、液晶用スペーサーの周りの液晶の異常配向を抑制し、液晶パネル点灯時の光抜けを防止することにある。

【解決手段】 表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入した重合体粒子を液晶用スペーサーとして使用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入した重合体粒子からなることを特徴とする液晶用スペーサー

【請求項 2】表面にラジカル連鎖移動可能な官能基および／またはラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子表面に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体の一種または二種以上、あるいは長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体の一種または二種以上と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体の一種または二種以上の混合物をグラフト重合せしめることによって長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入することを特徴とする液晶用スペーサーの製造方法

【請求項 3】該ラジカル連鎖移動可能な官能基はメルカプト基および／または重合性ビニル基であり、該ラジカル重合開始能を有する活性基はパーオキサイド基および／またはアゾ基である請求項 2 に記載の液晶用スペーサーの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶用スペーサーおよび該液晶用スペーサーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶パネルにおいてはパネルの間隙を維持するために無機あるいは有機の液晶用スペーサーが用いられている。しかしながら該液晶パネルにおいて、液晶とスペーサーとの界面で液晶分子の配向が変則的となり（異常配向）、表示品質が著しく低下する。上記異常配向が起きるとスペーサーの周りにドメインと呼ばれる領域が発生する。このドメインは液晶パネルの動作時に光抜けを起こし液晶パネルのコントラストを低下させる。上記ドメインは液晶とスペーサーとの界面で液晶分子が垂直に配向することによって消失することは周知であった。スペーサー表面での垂直配向を促進させるため、架橋重合体微粒子の表面に長鎖アルキル基を存在させた液晶スペーサーが提供されている（特開平 4-27917 号）。該液晶スペーサーは架橋重合体微粒子に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体および重合開始剤を含浸させた後重合を行なうことによって製造される。しかしながら従来の方法ではスペーサー表面へのアルキル基導入が充分でないためドメインは完全には消失しなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術では、架橋重合体微粒子に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体および重合開始剤を含浸させるため、架橋重合体微粒子、重合性ビニル単量体、あるいは重合開始剤の種類によって含浸の度合いが異なり、また含浸温度、含浸

2

圧力等の含浸条件によっても含浸の度合いが異なり、該架橋重合体微粒子の表面に所定濃度の長鎖アルキル基を導入することは困難であった。更に該重合性ビニル単量体や重合開始剤を架橋重合体微粒子に含浸させると、該重合性ビニル単量体や重合開始剤が該架橋重合体微粒子によって稀釈されるために重合効率が低下すると言う問題点もある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入した重合体粒子からなる液晶用スペーサーを提供するものであり、該液晶用スペーサーは表面にラジカル連鎖移動可能な官能基および／またはラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子表面に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体の一種または二種以上、あるいは長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体の一種または二種以上と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体の一種または二種以上の混合物をグラフト重合せしめることによって長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入することによって製造される。そして該ラジカル連鎖移動可能な官能基として望ましいものは例えばメルカプト基および／または重合性ビニル基であり、該ラジカル重合開始能を有する活性基として望ましいものは例えばパーオキサイド基および／またはアゾ基である。

【0005】〔表面に所定の官能基を有する重合体粒子〕本発明の液晶用スペーサーに使用される表面にラジカル連鎖移動可能な官能基および／またはラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子を製造するには、まず該官能基を導入するための官能基を表面に有する重合体粒子を製造する。上記表面に所定の官能基を有する重合体粒子の製造方法として望ましいものは、単量体は溶解し、該単量体にもとづく重合体は溶解しない溶剤中で該単量体を重合し、重合体粒子を析出せしめる析出重合法、または上記析出重合法によって得られた重合体粒子を単量体によって膨潤せしめ、該重合体粒子に内蔵されているラジカルによって該単量体を更に重合せしめて二次重合体粒子を得るシード重合法であり、上記製造方法によって重合体粒子を製造場合に、表面に所定の官能基を有する重合性ビニル単量体あるいは所定の官能基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合単量体を使用する。

【0006】上記方法において導入される所定の官能基としては、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、加水分解性シリル基、シラノール基、イソシアナート基、アミノ基、アミド基、スルホン基、メルカプト基等の官能基、あるいは加水分解、縮合、開環等の手段によって上記官能基を生成する官能基がある。上記官能基を有する重合性ビニル単量体としては、例えば 2-ヒドロキシエチ

ルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等の水酸基含有単量体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル等のエポキシ基含有単量体、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルビス(トリメトキシ)メチルシラン、11-メタクリロキシウンデカメチレントリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルテトラメチレントリメトキシシラン、8-ビニルオクタメチレントリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリアセトキシシラン、p-トリメトキシシリルスチレン、p-トリエトキシシリルスチレン、p-トリメトキシシリル- α -メチルスチレン、p-トリエトキシシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル- γ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩、ビニルトリクロロシラン等のような加水分解性シリル基含有単量体、アクリロイルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナート、アクリルイソシアナート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアナート等のイソシアナート基含有単量体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含有単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のアミド基含有単量体、P-スルホン酸スチレン、2-(アクリロイルアミノ)-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン基含有単量体、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有単量体等がある。

【0007】また上記官能基を有する重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体としては、例

えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび/またはメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン、イソブレン等のオレフィン類、クロロブレン、ブタジエン等のジエン類、その他ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の水溶性単量体等がある。上記例示は本発明を限定するものではない。上記単量体は一種または二種以上混合使用される。

【0008】上記析出重合およびシード重合にあつては単量体の一部としてジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、テトラアリロキシエタン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多価ビニル化合物を用いた方法および/または γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルビス(トリメトキシ)メチルシラン、11-メタクリロキシウンデカメチレントリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルテトラメチレントリメトキシシラン、8-ビニルオクタメチレントリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリアセトキシシラン、p-トリメトキシシリルスチレン、p-トリエトキシシリルスチレン、p-トリメトキシシリル- α -メチルスチレン、p-トリエトキシシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル- γ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩等のような加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用して重合後に加水分解によってシ

5
ロキサン結合による架橋を生成する方法等によって得られる架橋重合体粒子が望ましい。架橋重合体粒子は耐溶剤性、耐熱性が良好である。上記析出重合法においては、析出した重合体粒子相互の会合を防止するためにヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体が分散剤として使用されてもよい。上記析出重合およびシード重合にあつては、液晶用スパーサーとして適当な真球状でかつ均一な粒度分布を有する粒子が得られ、特にシード重合にあつては粒径の大きな真球状粒子が得られる。

【0009】〔表面にラジカル連鎖移動可能な官能基を導入した重合体粒子〕表面にラジカル連鎖移動可能な官能基を導入した重合体粒子を製造するには、上記方法において製造された表面に所定の官能基を有する重合体粒子に、該所定の官能基と反応可能な官能基と例えば重合性ビニル基、メルカプト基等のラジカル連鎖移動可能な官能基とを有する化合物を反応させることによってラジカル連鎖移動可能な官能基を導入する。

【0010】〔表面にラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子〕表面にラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子を製造するには、上記方法において製造された表面に所定の官能基を有する重合体粒子に、該所定の官能基と反応可能な官能基を有する過酸化物、過水素化物、アゾ化合物等の開始剤を反応させることによってラジカル重合開始能を有する活性基を導入するか、あるいは表面に導入されたラジカル連鎖移動可能な官能基を有する重合体粒子を使用して、該重合体粒子の表面のラジカル連鎖移動可能な官能基を起
30
点としてパーオキサイド基等を有する重合性ビニル単量体もしくは該重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物を重合開始剤を使用してグラフト重合することによって、該重合体粒子表面にラジカル重合開始能を有する活性基を導入する。

【0011】〔長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖の形成〕上記のようにして製造した表面にラジカル連鎖移動可能な官能基および／またはラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子に、長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体、もしくは該長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物を重合開始剤を使用してもしくは使用せずにグラフト重合することによって、該重合体粒子表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入する。上記長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体としては、炭素数が6以上の長鎖アルキル基を有するものが好ましく、炭素数12以上の長鎖アルキル基を有するものが特に好ましい。このような長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体としては例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、
40
50

ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノール10EOアクリレート、ラウリルポリオキシエチレンアクリレート、オクチルフェノールポリオキシエチレンアクリレート、ステアリルフェノールポリオキシエチレンアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、セチルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラエチレングリコールモノメタクリレート、ラウリルポリオキシエチレンメタクリレート、ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテル等がある。また上記長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体としては、重合体粒子の製造に使用される重合性ビニル単量体と同様なものが使用される。

【0012】上記表面にラジカル連鎖移動可能な官能基を導入した重合体粒子を使用した場合は、重合開始剤の添加あるいは紫外線や電子線のような高エネルギー線の照射等によって該官能基末端にラジカルが発生し、該ラジカルを起点として長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体、もしくは長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物をグラフト重合させる。また上記ラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子を使用した場合は、加熱あるいは高エネルギー線の照射等によって該活性基が分解してラジカルが発生し、該ラジカルを起点として長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体、もしくは長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物をグラフト重合させる。

【0013】本発明においては、表面にラジカル連鎖移動可能な官能基および／またはラジカル重合開始能を有する活性基を導入した重合体粒子に、所定の官能基を有する重合性ビニル単量体、あるいは該所定の官能基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物、あるいは所定の官能基を有する重合性ビニル単量体と長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体との混合物、あるいは所定の官能基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物に更に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体との混合物を一次グラフト重合し、該一次グラフト重

合体鎖の所定の官能基に該官能基と反応可能な官能基とラジカル連鎖移動可能な官能基とを有する化合物を反応させることによってラジカル連鎖移動可能な官能基を導入するか、あるいは該官能基と反応可能な過酸化物、過水素化物、アゾ化合物等の開始剤を反応させることによってラジカル重合開始能を有する活性基を導入し、該グラフト重合体鎖に長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体、もしくは長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体と該重合性ビニル単量体と共重合可能な他の重合性ビニル単量体との混合物を二次グラフト重合することによって該重合体粒子表面に長鎖アルキル基を有する二次グラフト重合体鎖、あるいは更に三次グラフト重合体鎖を導入してもよい。

【0014】このようにして製造された本発明の液晶用スペーサーは表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖が導入されている。該重合体鎖の長鎖アルキル基濃度は、該グラフト重合体鎖を導入する際に使用する長鎖アルキル基を有する重合性ビニル単量体の濃度によって直接的に容易に調節することが出来る。また重合性ビニル単量体や重合開始剤は希釈されることなく、したがって高いグラフト重合効率を得られる。該長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖と重合体粒子とは共有結合によって結合されているので、長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を有するグラフト重合体鎖の層と重合体粒子とは一体であり、該グラフト重合体鎖の層が重合体粒子から剥離することはない。また長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖の層の厚みが0.01 μ m以上であれば、該グラフト重合体鎖の溶融効果または配向基板上の官能基残基との反応により重合体粒子と配向基板との固着性も有する。このような表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入した重合体粒子を液晶パネル用スペーサーとして用いると、該重合体粒子表面のグラフト重合体鎖の長鎖アルキル基に対して液晶分子が垂直に規則正しく配列するため、液晶スペーサー近傍の液晶分子の配向乱れが抑制される。

【0015】

【発明の実施の形態】

【実施例1】（表面に-SiOHを有する重合体粒子Aの製造）

分子量1.0 $\times 10^5$ のヒドロキシプロピルセルロース30gをエチルアルコール250gに溶解して反応器に仕込み、更にスチレン単量体8g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1gを該反応器に仕込み、65℃、10時間、窒素気流下で析出重合させることによって平均粒径5.8 μ m、標準偏差1.5%の均一な粒径有する重合体粒子を得た。上記重合体粒子を分離洗浄後、酸あるいはアルカリ処理することによって重合体粒子内部ではSi-O-Siのシロキサン結合の架橋、重合体粒子表面ではシラノール基(Si-OH)が存在する架橋

重合体粒子Aが製造された。

【0016】【実施例2】（表面に-OH基を有する重合体粒子Bの製造）

n-ブチルパーオキサイド2gをラウリル硫酸ソーダ0.15gを溶解した水20g中に油滴径が0.5 μ m以下になるように乳化微分散せしめた。上記重合開始剤分散液を5重量%のポリスチレン粒子（粒径1.2 μ m）の水分散液40g中に投入し、30℃、12時間にわたりゆっくり攪拌することによって該重合開始剤の油滴をポリスチレン粒子に吸収させてシード粒子分散液とした。次いでスチレン45g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート15g、およびジビニルベンゼン10gの混合単量体をラウリル硫酸ソーダ2.85gを溶解した水350g中に乳化微分散し、該混合単量体分散液に上記シード粒子分散液を添加混合し、該シード粒子に該混合単量体を吸収させた。その後上記分散液にポリビニルアルコール10重量%水溶液100gを添加し、80℃に昇温して該シード粒子に吸収されている該混合単量体を重合させた。昇温してから6時間後に上記混合単量体は消滅し、平均粒径7 μ m、標準偏差4.5%の表面に-OH基を有する均一真球な重合体粒子Bが得られた。

【0017】【実施例3】（表面に-COOH基を有する重合体粒子Cの製造）

分子量4 $\times 10^5$ のヒドロキシプロピルセルロース50gをメチルアルコール300gに溶解して反応器に仕込み、更にスチレン10g、ジビニルベンゼン5g、メタクリル酸2g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gを該反応器に仕込み、60℃、8時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面に-COOH基を有する平均粒径6.25 μ m、標準偏差3%の均一真球な重合体粒子Cが得られた。

【0018】【実施例4】（表面にエポキシ基を有する重合体粒子Dの製造）

プロピオン酸エチル200gを反応器に仕込み、更にグリシジルメタクリレート85.7g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.7g、エチレングリコールジメタクリレート4.6g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.15gを該反応器に仕込み、50℃、16時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面にエポキシ基を有する平均粒径4.9 μ m、標準偏差5.0%の真球な重合体粒子Dが得られた。

【0019】【実施例5】（重合体粒子表面に連鎖移動可能な重合性ビニル基を有する重合体粒子E、F、Gの製造）

実施例1～3および5によって製造した表面にシラノール基、水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する重合体粒子A、B、C夫々1gに対し、メチルエチルケトン20g、メタクリロイルイソシアナート3gを一括仕込み室温で30分反応させることによって表面に連鎖移動可能な重合性ビニル基を有する重合体粒子E、F、G

が得られた。

【0020】〔実施例6〕（重合体粒子表面に連鎖移動可能な重合性ビニル基を有する重合体粒子Hの製造）

実施例4によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子D 10 gに対し、シクロヘキサノン 100 g、メタクリル酸 5 g、ヒドロキノン 0.5 gとを反応器に仕込み、還流下で4時間反応させることによって表面に連鎖移動可能な重合性ビニル基を有する重合体粒子Hが得られた。

【0021】〔実施例7〕（重合体粒子表面にアゾ基を有する重合体粒子Iの製造）

実施例4によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子D 10 gに対し、ジメチルホルムアミド 50 g、2, 2-アゾビス-2-（2-イミダゾリン）プロパン 10 gを50℃で5時間反応させて表面にアゾ基を有する重合体粒子Iが得られた。

【0022】〔実施例8〕（重合体粒子表面にアゾ基を有する重合体粒子Jの製造）

実施例2によって製造した表面に水酸基を有する重合体粒子B 10 gとジメチルホルムアミド 50 gに対し、4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸クロライド 10 g、トリエチルアミン 10 gを滴下し、表面にアゾ基を有する重合体粒子Jが得られた。

【0023】〔実施例9〕（重合体粒子表面にパーオキサイドを含むグラフト重合体鎖を有する重合体粒子K, L, Mの製造）

実施例5によって製造した表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子E, F, Gの夫々10 gに対し、メチルエチルケトン 200 g、t-ブチルパーオキシアルキルカーボネートの70重量%トルエン溶液 50 g、メチルメタクリレート 80 g、ベンゾイルパーオキサイド 0.1 gを一括に仕込み窒素気流下70~90℃まで昇温し、1時間グラフト重合反応を行い、遊離している重合体を除去したところ表面にパーオキサイドを含むグラフト重合体鎖を有する重合体粒子K, L, Mが得られた。

【0024】〔実施例10〕（重合体粒子表面に長鎖アルキル基を含むグラフト重合体鎖の導入）

実施例5, 6によって製造した表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子E, F, G, Hの夫々10 gに対し、メチルエチルケトン 200 g、メチルメタクリレート 50 g、N-ラウリルメタクリレート 50 g、ベンゾイルパーオキサイド 0.5 gを一括に仕込み重合開始剤開裂温度まで昇温、窒素気流下で2時間グラフト重合反応を行い、長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を重合体粒子表面に導入したスぺーサー試料E-1, F-1, G-1, H-1を得た。

【0025】〔実施例11〕（重合体粒子表面に長鎖アルキル基を含むグラフト重合体鎖の導入）

実施例7, 8によって製造された表面にアゾ基を有する重合体粒子I, Jの夫々10 gに対し、トルエン 200

g、メチルメタクリレート 20 g、2-ヒドロキシブチルメタクリレート 20 g、ステアリルメタクリレート 60 gを一括に仕込み重合開始剤開裂温度まで昇温、窒素気流下で3時間グラフト重合反応を行い、長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を重合体粒子表面に導入したスぺーサー試料I-1, J-1を得た。

【0026】〔実施例12〕（重合体粒子表面に長鎖アルキル基を含むグラフト重合体鎖の導入）

実施例9によって製造された表面にパーオキサイド基を含むグラフト重合体鎖を有する重合体粒子K, L, Mの夫々10 gに対し、キシレン 200 g、メチルメタクリレート 20 g、オクチルメタクリレート 30 g、ラウリルポリオキシエチレンメタクリレート 50 gを一括に仕込み重合開始剤開裂温度まで昇温、窒素気流下で3時間グラフト重合反応を行い長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を重合体粒子表面に導入したスぺーサー試料K-1, L-1, M-1を得た。

【0027】〔実施例13〕（グラフト一次側鎖を形成した重合体粒子の製造）

実施例11によって製造された長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を重合体粒子表面に有するグラフト重合体粒子表面に有するスぺーサー試料I-1, J-1の夫々10 gに対し、キシレン 30 g、イソシアナートエチルメタクリレート 2 gを一括に仕込み80℃で2時間グラフト重合反応を行い、該グラフト重合体側鎖にビニル基を導入する。該側鎖にビニル基を導入したグラフト重合体鎖を表面に導入した重合体粒子10 gに対し、夫々メチルセロソルブ 200 g、メチルメタクリレート 50 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 50 g、ベンゾイルパーオキサイド 0.5 gを一括に仕込み、重合開始剤開裂温度まで昇温、窒素気流下で1.5時間グラフト重合反応させると、該グラフト重合体鎖を一次グラフト重合体鎖として該一次グラフト重合体鎖の側鎖としての長鎖アルキル基を有する二次グラフト重合体鎖形成される。このようにして製造されたスぺーサー試料I-2, J-2はアルコールに対して容易に分散する。

【0028】〔比較例1〕実施例1において製造した表面にシラノール基を有する重合体粒子表面A 10 gに対し、オクタデシルトリメトキシシランの2重量%トルエン溶液 30 gに分散させ、50℃で1時間加温した後濾過洗浄し、130℃の乾燥機中で1時間加熱することによって表面に表面に長鎖アルキル基を有する重合体粒子である比較スぺーサー試料Nを得た。

【0029】〔比較例2〕市販の表面処理のなされていないシリカ粒子10 gを、オクタデシルトリメトキシシランの2重量%トルエン溶液 30 gに分散させ、50℃で1時間加温した後濾過洗浄し、130℃の乾燥機中で1時間加熱することによって表面に表面に長鎖アルキル基を有するシリカ粒子である比較スぺーサー試料Oを得た。

【0030】〔評価〕上記スペーサー試料E-1, F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1, M-1, I-2, J-2, N, Oを用いて液晶表示パネルを作成し、点灯時の液晶スペーサー周りの配向異常を観察・評価した。結果は表1に示される。

（液晶パネル作成方法）ITO/ポリイミド配向膜を表面に形成し、ラビング処理を施した基板（90×100mm, EHC社製）にスプレーガンにより散布個数150～180個/mm² になるように散布し、150℃、30*

1：未発生 2：一部発生 3：粒子周り1/3発生
4：粒子周り半分以上発生 5：粒子周り全てから発生 6：大発生

【表1】

重合体粒子	光抜け状態評価			
	母粒子		グラフト処理後	
	DC印加前	DC印加後	DC印加前	DC印加後
E-1	2	5	2	2
F-1	2	5	2	2
G-1	2	4	2	2
H-1	2	5	1.5	1.5
I-1	2	5	1	1
J-1	2	5	1	1
K-1	2	5	2.5	2.5
L-1	2	5	2.5	3
M-1	2	4	2.5	2.5
I-2	2	5	1	1.5
J-2	2	5	1.5	1.5
N(比較例)	2	5	2	5
O(比較例)	2	5	2	4

*母粒子とは表面にグラフト重合体鎖が導入されていない重合体粒子を言う

【0031】上記表1の評価結果より表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖を導入した重合体粒子からなるスペーサー試料は該グラフト重合体鎖が導入されていない母粒子と比較して、粒子周りの光抜け防止性能が著しく改善されている。一方粒子表面にカップリング剤処理だけの長鎖アルキル基を導入した比較スペーサー試料N, Oについては若干の改善が見られるものの、長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖による光抜け改善効果には及ばない。

*分の加熱処理を行なった。その後シール剤を基板周辺部に印刷し定法により基板を貼合せ、液晶ZLI-2293(S078W)セルに注入することによりSTN液晶パネルを作成した。

（評価方法）上記方法により作成された液晶パネルに対して50V, 1秒の直流電圧(DC)を印加し、印加前後で液晶スペーサー周りの配向異常（光抜け状態）の変化を評価した。光抜け評価基準は1～6で示され、以下のようなものである。

【0032】

【発明の効果】本発明においては、スペーサー表面に導入した長鎖アルキル基を有するグラフト重合体鎖によって液晶分子をスペーサー表面に垂直配向させることが出来るため、液晶用スペーサーの周りの液晶の異常配向を抑制し、液晶パネル点灯時の光抜けを防止する。これによって液晶パネルのコントラストが向上し表示品質を向上させることが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 原 勝巳
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ
トコペイント株式会社研究所内
(72)発明者 小関 ひとみ
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ
トコペイント株式会社研究所内

(72)発明者 山門 祥彦
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ
トコペイント株式会社研究所内
(72)発明者 畑 宏則
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ
トコペイント株式会社内研究所